

СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ ТИТАНА В СИСТЕМЕ Ti - C - N - O И ТИП ПРОВОДИМОСТИ

Д.И.Курбатов, Л.Ю.Булдакова, В.А.Жиляев
Институт химии твердого тела УрО РАН
620219, Екатеринбург, ГСП-145, Первомайская, 91

Методом вольтамперометрии с угольно-пастовым электроактивным электродом (УПЭЭ) проведена оценка типа проводимости поверхностного слоя карбидов, нитридов и карбонитридов титана по максимуму тока первой катодной волны, полученной после анодной поляризации УПЭЭ. Установлено, что токи восстановления хемосорбированного кислорода на поверхности TiC_x на порядок и более ниже, чем на TiN_x , что позволяет считать поверхностный слой карбидов титана, как и TiO_2 , электронными полупроводниками, а поверхностный слой нитридов - дырочными, причем TiC_x в системе TiC_xN_{1-x} не оказывает влияния на тип проводимости.

Курбатов Дмитрий Иванович - доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник Института химии твердого тела УрО РАН.

Область научных интересов: электроаналитическая химия, химически модифицированные электроды, спектрофотометрия.

Автор более 250 научных работ.

Булдакова Лариса Юрьевна - кандидат химических наук, научный сотрудник Института химии твердого тела УрО РАН.

Область научных интересов: вольтамперометрия, химически модифицированные электроды, комплексообразование, анализ.

Автор более 40 научных работ.

Жиляев Виктор Александрович - кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник Института химии твердого тела УрО РАН.

Область научных интересов: реакционная способность твердого тела.

Автор 150 научных работ.

Степень окисления металла в ряде случаев может характеризовать тип проводимости твердого тела: при электронной проводимости (n) он находится в высшем валентном состоянии, при дырочной (p) - в низшем [1]. Определение типа проводимости во многих случаях проводят, комбинируя измерение электропроводности с измерениями эффекта Холла и термоэлектродвижущей силы. Осуществление этого метода достаточно сложно.

Для оценки типа проводимости поверхностного слоя карбидов, нитридов и карбонитридов титана нами применен метод вольтамперометрии с угольно-пастовым электроактивным электродом (УПЭЭ), содержащим в своем составе исследуемое вещество. Метод вольтамперометрии с УПЭЭ был использован при исследовании дефектной структуры оксидных фаз различной природы [2]. Показано, что первый катодный максимум тока на вольтамперограмме, полученный после анодной поляризации УПЭЭ, содержащего исследуемое вещество, на поверхности которого был анодно адсорбирован кислород, несет информацию о дефектной структуре исследуемого вещества. Причем установлено, что токи восстановления хемосорбированного кислорода на по-

верхности полупроводников n-типа на порядок меньше, чем у дырочных полупроводников p-типа.

Используя эти различия в величинах тока восстановления хемосорбированного кислорода, различия валентного состояния металла у n- и p-полупроводников, нами в данной работе, по аналогии с [2], рассматривается возможность метода вольтамперометрии с УПЭЭ для оценки типа проводимости оксидов титана на поверхности его нитридов, карбидов и карбонитридов по макси-

муму первой катодной волны, полученной после анодной поляризации УПЭЭ, и валентного состояния титана в этих соединениях.

Для исследования были использованы образцы: TiC_x ($x=0,6-1,0$), TiN_x ($x=0,6-1,0$), TiC_xN_{1-x} ($x=0,0-1,0$) и TiO_2 как известный n-полупроводник.

Химический состав исследуемых в эксперименте карбидов, нитридов и карбонитридов титана приведен в табл. 1. Фазовый состав образцов контролировали рентгенографически при помощи дифрактометра ДРОН-УМ1.

Таблица 1
Химический состав карбидов, нитридов и карбонитридов титана

	TiC_x			$TiC_{1-x}N_x$					TiN_x		
	0,60	0,77	0,86	0,80	0,60	0,49	0,40	0,20	0,60	0,78	0,85
	Содержание, %										
Ti	85,4	82,8	80,5	79,7	79,6	79,1	79,5	79,2	84,5	81,0	79,3
C	13,9	16,5	18,1	17,1	12,8	9,7	8,1	3,9	-	-	-
N	-	-	-	5,5	9,5	11,1	13,5	16,5	15,1	18,7	19,8
O	2,6	0,5	1,5	0,2	0,1	0,3	0,2	0,3	0,4	<0,1	0,6

Методика проведения эксперимента описана в [3]. При анодной поляризации образца, введенного в состав электрода, от начального потенциала +0,4 В на его поверхности адсорбируются продукты разряда фона-электролита, например кислорода: $H_2O = 1/2 O_{2\text{хем.}} + 2H^+$. При последующей катодной поляризации от потенциала +1,5 В на вольтамперограммах появляются максимумы, связанные с превращениями хемосорбированного кислорода.

Выше указывалось [1], что низшая степень окисления элемента может служить критерием определения p-проводимости. Наличие титана в низших степенях окисления в поверхностном слое было определено по первой волне анодной поляризации УПЭЭ, содержащего изучаемое соединение.

Приведенные в табл. 2 значения величин потенциалов пиков анодных и катодных поляризационных кривых TiO_2 , Ti_2O_3 (Ti_3O_5), а также карбидов, нитридов и карбонитридов титана показывают, что их значения близки к величинам потенциалов для TiO_2 и Ti_2O_3 , что позволяет считать, что на поверхности карбидов, нитридов и карбонитридов присутствуют оксидные соединения титана в трех- и четырехвалентном состоянии. Наличие оксидной пленки TiO_2 в ряду TiC - TiN - TiO было показано при исследовании их по-

верхности методом РФЭС [4]. О присутствии в этой пленке титана в низших степенях окисления в указанной работе не сообщалось.

Таблица 2
Значения величин потенциалов катодных и анодных пиков вольтамперных кривых поверхностного слоя исследуемых и известных соединений титана

Поляризация	Потенциалы, В					
	$Ti_{\text{мет.}}$	Ti_3O_5	TiO_2	TiC	TiN	$TiCN$
Катодная	-0,65*	-0,3	-0,3	-0,3	-0,3	-0,3
Анодная	+1,5	+0,5	-	+0,5	+0,5	+0,5

* - значение получено после анодной поляризации

Проведенные исследования показали, что первый максимум на катодной кривой, полученный после анодной поляризации УПЭЭ и обусловленный восстановлением хемосорбированного кислорода, значительно выше у нитридов и карбонитридов, чем у карбида и тем более у диоксида титана, известного электронного полупроводника [1].

В табл. 3 приведена зависимость токов восстановления хемосорбированного кислорода от состава изучаемых соединений TiC_x - TiC_xN_{1-x} - TiN_x . Изученная зависимость (табл. 3) показывает, что токи восстановления хемосорбированного кисло-

рода оксидной пленки на поверхности TiC_x на порядок и более меньше, чем на поверхности нитридов (TiN_x), что позволяет считать поверхностный слой оксидной пленки карбида титана, как и его диоксида (TiO_2), электронным полупроводником [1], а оксидной пленки нитрида титана - дырочным [2]. Причем, как следует из табл.3, TiC_x в системе TiC_xN_{1-x} не оказывает влияния на токи восстановления хемосорбированного кислорода поверхностью оксидной пленки нитридов и тип проводимости.

Таблица 3

Токи восстановления хемосорбированного кислорода и окисления $Ti(III)$ карбидов, нитридов и карбонитридов титана

Образец	Токи восстановления хемосорбированного кислорода, мкА	Токи окисления титана (III), мкА
$TiC_{0.6}$	14,0	3,6
$TiC_{0.75}$	12,0	2,3
$TiC_{0.85}$	8,0	1,5
$TiC_{1.0}$	4,0	0,3
$TiC_{0.8}N_{0.2}$	30,0	2,0
$TiC_{0.6}N_{0.4}$	44,0	3,1
$TiC_{0.4}N_{0.6}$	86,0	7,2
$TiC_{0.2}N_{0.8}$	122,0	11,0
$TiN_{1.0}$	168,0	16,8
$TiN_{0.85}$	136,0	10,5
$TiN_{0.75}$	122,0	9,6
$TiN_{0.6}$	92,0	7,6
TiO_2	~1,0	-

Из табл.3 также следует, что поверхностный слой оксида титана на TiC_x содержит значительно меньше титана в трехвалентном состоянии,

чем оксид титана на поверхности нитридов (TiN_x), что дополнительно подтверждает [1] дырочную проводимость поверхностного оксидного слоя нитридов. Следовательно, оксидная пленка на поверхности TiC_x состоит преимущественно из высших оксидов титана [3], менее хемосорбирует кислород [2] и является электронным полупроводником. Поверхностный же слой оксидов на поверхности TiN_x наряду с четырехвалентным титаном [3], как нами показано, содержит значительное количество трехвалентного титана [1] и хемосорбированного кислорода [2] и, по-видимому, имеет дырочный тип проводимости.

Таким образом, разработана простая по выполнению и доступная в аппаратном отношении методика вольтамперометрического определения типа проводимости поверхностного слоя стойких, труднорастворимых карбидов, нитридов и карбонитридов титана.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. М.: ИЛ, 1962. С.53.
2. Видревич М.Б., Жуковский В.М., Бамбуров В.Г. О возможности исследования дефектной структуры оксидных фаз различной природы электрохимическими методами// Известия СО АН СССР. Серия химич. наук. 1979. Вып.3. N 7. С.122-125.
3. Курбатов Д.И., Булдакова Л.Ю., Жияев В.А. О возможности вольтамперометрического определения валентного состояния титана в поверхностном слое его карбидов, нитридов и карбонитридов // Зав. лаборатория. 1999. Т.65, № 6. С.10-12.
4. Жияев В.А. Высокотемпературная химия тугоплавких соединений//Всероссийская конференция "Химия твердого тела и новые материалы". Сборник докладов. (Екатеринбург, 14-18 окт. 1996 г.). Екатеринбург, 1996. Т.1. С.80.

* * * * *